

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EPO 410967 C

REG'D	18 OCT 2004
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 42 600.0
Anmeldetag: 12. September 2003
Anmelder/Inhaber: H.C. Starck GmbH,
38642 Goslar/DE
Bezeichnung: Ventilmetallocid-Pulver und Verfahren zu
deren Herstellung
IPC: C 01 G 33/00

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 01. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Ventilmetalloxid-Pulver und Verfahren zu deren Herstellung

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Ventilmetalloxidpulvers,
5 insbesondere eines Nb₂O₅- oder Ta₂O₅-Pulvers, und so erhältliche Ventil-
metalloxidpulver, die eine sphärische Morphologie, eine mittlere Partikelgröße von
10 bis 80 µm und eine hohe BET-Oberfläche aufweisen.
- 10 Ventilmalle, besonders die der 4.-6. Nebengruppe des Periodensystems und dort
insbesondere Tantal und Niob, sowie deren Legierungen, haben vielfältige Anwen-
dungen. Die Ventilmalle werden in der Regel durch Reduktion geeigneter
Ventilmallverbindungen, insbesondere durch Reduktion von Ventilmalloxiden
hergestellt.
- 15 Ventilmalloxidpulver sind jedoch nicht nur als Ausgangsstoff zur Herstellung der
entsprechenden Metallpulver, sondern auch für zahlreiche weitere Anwendungen von
Interesse. Beispielsweise werden Niob- und Tantaloxide mit hohen spezifischen
Oberflächen in der Herstellung von gemischten Metall-Oxid-Materialien eingesetzt,
welche z. B. als Katalysatoren und/oder Funktionskeramiken Anwendung finden.
- 20 Um bei der Herstellung solcher Metall-Oxid-Materialien sowohl eine gute
Durchmischung von Tantaloxid und/oder Nioboxid mit den weiteren Reaktanden,
wie zum Beispiel Kaliumcarbonat oder Molybdäntrioxid, als auch eine
Reaktionsführung bei möglichst niedriger Temperatur zu erreichen, ist eine
25 sphärische Morphologie der Ventilmalloxide in Verbindung mit einer hohen
spezifischen Oberfläche von Vorteil. M. Ziolek gibt in „Catalysis Today 78 (2003)
47-64“ eine Übersicht über Niob-haltige Katalysatoren. Als wichtigste
Verbindungsklasse werden die Nioboxide genannt, die nach Möglichkeit eine hohe
spezifische Oberfläche aufweisen sollten.
- 30

In der Literatur sind bereits Verfahren zur Herstellung von Niob- und Tantaloxiden mit hohen spezifischen Oberflächen beschrieben. Die nach diesen Verfahren hergestellten Oxide weisen aber in der Regel keine sphärische Morphologie auf, bzw. es handelt sich um nanoskalige Ventilmetallocidpulver.

5

So beschreibt DE 4 214 724 C2 die Herstellung feiner Karamikpulver enger Korngrößenverteilung in einer Gasphasenreaktion. Durch Umsetzung von Niob- oder Tantalpentachlorid mit Sauerstoff können so Niob- und Tantalpentoxide hergestellt werden, die gemäß Beispiel eine spezifische Oberfläche von $42 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen. Bedingt durch die Reaktionsführung in der Gasphase und die Freisetzung von Chlorgas ist dieses Verfahren allerdings sehr aufwändig. Das gemäß Beispiel hergestellte Nb_2O_5 enthält zudem insgesamt 700 ppm an metallischen Verunreinigungen.

10

T. Tsuzuki und P.G. McCormick beschreiben in „Materials Transactions, Vol. 42, No. 8 (2001), 1623-1628“ eine mechanoochemische Synthese von Niobpentoxid-Nanopartikeln. Dabei wird festes Niobpentachlorid mit festem Magnesiumoxid bzw. Natriumcarbonat zu Nb_2O_5 mit einer hohen spezifischen Oberfläche von 43,3 bis 196 m^2/g hergestellt. Festphasenreaktionen laufen jedoch nur sehr langsam ab. Es werden Umsetzungszeiten von mehreren Stunden beschrieben. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens ist, dass die erhaltenen Produkte verfahrensbedingt stark mit Natrium verunreinigt sind. So verunreinigte Niobpentoxide neigen bei einer Temperaturbehandlung ($T > 550^\circ\text{C}$) zur Ausbildung von $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ Phasen.

20

In „Topics in Catalysis Vol. 19, No. 2, 2002, 171-177“ beschreiben J.N. Kondo, Y. Takahara, B. Lee, D. Lu und K. Domen Verfahren zur Herstellung von mesoporösen Tantaloxiden. Nach der sogenannten NST-Methode (neutral surfactant template) wird Tantal(V)chlorid durch Zugabe des chelatisierenden Liganden Poly-(alkylenoxid)block-Copolymer Pluronic P-123 (BASF) mittels in der Umgebungsluft vorhandener Feuchtigkeit hydrolysiert. Das so erhaltene Ta_2O_5 weist eine sehr hohe spezifische Oberfläche auf. Nachteilig bei diesem Verfahren ist einerseits die lange

30

Reaktionsdauer von mindestens 6 Tagen, als auch die Entwicklung von HCl-Gas.

Auch nach der sogenannten LAT (ligand-assisted templating) Methode wird Ta_2O_5 mit einer hohen spezifischen Oberfläche von 330 bis 410 m^2/g erhalten. Nach dieser Methode wird Tantal(V)ethoxid unter Zugabe von Octadecylamin hydrolysiert. Das so erhaltene Produkt ist aber weder thermisch noch mechanisch stabil und damit für eine großtechnische Anwendung oder Weiterverarbeitung nicht einsetzbar. Zudem ist das eingesetzte Tantal(V)ethoxid sehr teuer.

10 Nanoskalige Nb_2O_5 -Pulver mit hohen spezifischen Oberflächen können gemäß C. Feldmann und H.-O. Jungk (Angew. Chem. 2001, 113, Nr. 2, 372-374) auch durch Hydrolyse von Niobethoxid in Diethylenglykol dargestellt werden. So dargestellte Niobpentoxide weisen eine spezifische Brunauer-Emmett-Teller(BET)-

15 Oberfläche von ungefähr 100 m^2/g auf. Nachteilig an diesem Verfahren ist wiederum, dass das eingesetzte Tantal(V)ethoxid sehr teuer ist und sich nur nanoskalige Oxidpartikel erhalten lassen.

20 Niobpentoxid mit einer hohen spezifischen Oberfläche von 232 m^2/g kann gemäß H. Kominami, K. Oki, M. Kohno, S. Onoue, Y. Kera und B. Ohtani (Journal of Materials Chemistry 2002, 11(2), 604-609) auch durch Hydrolyse von Niobbutoxid in Toluol dargestellt werden. Nachteilig an diesem Verfahren sind sowohl die mögliche Umweltbelastung durch den Einsatz von Toluol als Lösungsmittel als auch der hohe Materialpreis des eingesetzten Niobbutoxids.

25 Aus der deutschen Patentanmeldung 103 07 716 ist bekannt, dass man sphärische Niob- und Tantaloxide durch Fällung von Heptafluorotantsäure (H_2TaF_7) bzw. Heptafluoroniobsäure (H_2NbF_7) oder deren Mischungen aus flüssiger Lösung mittels Basen, insbesondere Ammoniak (NH_3), herstellen kann. Dabei fällt Tantsäure $Ta(OH)_5$ oder Niobsäure $Nb(OH)_5$ oder deren Mischung an, das anschließend durch Temperaturbehandlung, die sogenannte Kalzination, in das entsprechende 30 Oxid überführt wird. Diese Oxide weisen allerdings niedrige spezifische Oberflächen von 0,41 bis 0,58 cm^2/g auf.

Aufgabe der Erfindung ist es, Ventilmetalloxidpulver, insbesondere Nb_2O_5 - und Ta_2O_5 -Pulver zur Verfügung zu stellen, die sich insbesondere für Festkörperreaktionen eignen, beispielsweise zur Anwendung als Katalysator oder zu dessen Herstellung und als Elektrokeramiken oder zu deren Herstellung, und ein einfaches Verfahren zur Herstellung solcher Ventilmetalloxidpulver anzugeben.

Die Aufgabe wird durch Ventilmetalloxidpulver, die eine sphärische Morphologie, einen D_{50} -Wert von 10 bis 80 μm und eine hohe BET-Oberfläche aufweisen, und ein Verfahren zu deren Herstellung durch Fällung fluoridhaltiger Ventilmetallverbindungen mit einer Base bei erhöhter Temperatur gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines Ventilmetalloxidpulvers durch Umsetzung einer fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung mit einer Base in Gegenwart von Wasser und Kalzination des dabei entstehenden Produkts, wobei die Umsetzung bei einer Temperatur von 45°C bis zum Siedepunkt der Reaktionsmischung bei ca. 105°C erfolgt.

Bei der Umsetzung einer fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung mit einer Base in Gegenwart von Wasser kommt es in der Regel zur Bildung von Ventilmetallhydroxiden, beispielsweise von Niobsäure ($\text{Nb}(\text{OH})_5$) oder Tantalsäure ($\text{Ta}(\text{OH})_5$). Solche Ventilmetallhydroxide sind in wässrigen Systemen unlöslich und fallen daher aus der Reaktionsmischung aus. Diese Umsetzung wird daher oft als Fällung oder Fällungsreaktion bezeichnet.

Erfindungsgemäß erfolgt die Fällungsreaktion bei erhöhter Temperatur, vorzugsweise beträgt die Temperatur 50 bis 75°C, insbesondere bevorzugt 55 bis 70°C.

Obwohl die Umsetzung der fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung mit der Base batchweise oder semi-kontinuierlich erfolgen kann, wird diese Fällungsreaktion vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt. In dieser bevorzugten Ausführungsform

wird in der Regel so vorgegangen, dass sowohl fluoridhaltige Ventilmetallverbindung, als auch Base kontinuierlich einem Reaktionsraum zugeführt werden und das bei der Umsetzung entstehende Produkt kontinuierlich abgezogen wird.

- 5 Das für die Umsetzung benötigte Wasser kann im Reaktionsraum vorgelegt und bei Bedarf nachdosiert werden. Am vorteilhaftesten ist es jedoch, die fluoridhaltige Ventilmetallverbindung und die eingesetzte Base jeweils in Form einer wässrigen Lösung oder Suspension einzusetzen. Somit wird das Wasser zusammen mit den Reaktanden zugegeben, was eine kontinuierliche Reaktionsführung unter Gewährleistung einer gleichbleibenden Konzentration der Reaktionspartner erlaubt.
- 10

Bei dem Ventilmetall handelt es sich vorzugsweise um Niob und/oder Tantal. Entsprechend werden als fluoridhaltige Ventilmetallverbindung vorzugsweise Heptafluoroniobsäure (H_2NbF_7) oder Heptafluorantalsäure (H_2TaF_7) eingesetzt.

- 15 Je nach gewünschter Reinheit des Ventilmetallocidpulvers kann es nötig sein, die fluoridhaltige Ventilmetallverbindung bzw. die Base vor der Umsetzung, gegebenenfalls mehrfach, aufzureinigen. Verunreinigungen können so bei Bedarf bis in den Parts-per-billion(ppb)-Bereich reduziert werden.

- 20 Die fluoridhaltige Ventilmetallverbindung wird vorzugsweise als wässrige Lösung eingesetzt, wobei die Konzentration an fluoridhaltiger Ventilmetallverbindung, bezogen auf das Ventilmetall, vorzugsweise 0,3 bis 1,2 mol/l, insbesondere bevorzugt 0,6 bis 0,9 mol/l beträgt.

- 25 Als Base wird vorzugsweise Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalihydroxid, insbesondere bevorzugt Ammoniak eingesetzt. Ganz besonders bevorzugt wird als Base wässrige Ammoniak-Lösung mit einer Ammoniakkonzentration von 3 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 10 Gew.-%, insbesondere bevorzugt von 6 bis
30 10 Gew.-% eingesetzt.

Die Umsetzung der fluoridhaltigen Ventilmallverbinding mit der Base wird vorzugsweise bei einem pH-Wert, gemessen bei Reaktionstemperatur, von 7 bis 14 durchgeführt, insbesondere bevorzugt bei einem pH-Wert, gemessen bei Reaktionstemperatur, von 7,0 bis 8,0.

5

Bei der kontinuierlichen Reaktionsführung werden die Volumenströme vorzugsweise so eingestellt, dass das Verhältnis von Volumenstrom an wässriger Lösung einer fluoridhaltigen Ventilmallverbinding zum Volumenstrom an wässriger Lösung der Base von 1 : 0,9 bis 1 : 2, vorzugsweise von 1 : 1,0 bis 1 : 1,5 beträgt. Durch geeignete Wahl der Volumenströme und der Konzentrationen der eingesetzten Lösungen wird das molare Konzentrationsverhältnis von fluoridhaltiger Ventilmallverbinding, berechnet als Ventilmall, zu Base vorzugsweise auf einen Wert von 1 : 5,6 bis 1 : 8,5 eingestellt.

10

Der absolute Volumenstrom an wässriger Lösung einer fluoridhaltigen Ventilmallverbinding beträgt vorzugsweise 1 bis 1000 l/h, besonders bevorzugt 200 bis 600 l/h.

15

Die Verweilzeit des Fällungsprodukts im Reaktionsraum beträgt beispielsweise zwischen 0,25 und 24 h, bevorzugt aber zwischen 30 min und 3 h.

20

Das so erhaltene Fällungsprodukt, ein Ventilmallhydroxid, wird in der Regel durch Filtration abgetrennt, gewaschen und getrocknet und anschließend zum Ventilmalloxid kalziniert. Falls nötig kann sich eine mechanische Bearbeitung wie Sieben, Brechen, Mahlen oder Agglomeration anschließen.

25

Das Waschen des Fällungsprodukts erfolgt vorzugsweise mit deionisiertem Wasser. Besonders bevorzugt wird der Waschvorgang mehrstufig durchgeführt, wobei zunächst ein- oder mehrfach mit der wässrigen Lösung einer Base, vorzugsweise der Base, die auch zur Fällung eingesetzt wird, und anschließend ein- oder mehrfach mit deionisiertem Wasser gewaschen wird.

Der Waschung schließt sich in der Regel ein Trocknungsschritt an. Vorzugsweise wird bei einer Temperatur von 50-150°C, besonders bevorzugt von 70-110°C getrocknet. Die Trocknungszeit beträgt vorzugsweise 1 bis 100 h, besonders bevorzugt

5 10 bis 30 h.

Um das Fällungsprodukt in das gewünschte Ventilmalloxid zu überführen, ist eine Temperaturbehandlung bei hoher Temperatur, die sogenannte Kalzination notwendig. Vorzugsweise wird bei einer Temperatur von 250-1400°C, besonders bevorzugt von 300-600°C kalziniert. Die Kalzinierungszeit beträgt vorzugsweise 0,1 bis 100 h, besonders bevorzugt 1 bis 50 h, insbesondere bevorzugt 1 bis 5 h. Die Kalzination wird vorzugsweise unter nicht reduzierenden Bedingungen, beispielsweise in Gegenwart von Edelgas oder Raumluft, vorzugsweise in Gegenwart von Luftsauerstoff durchgeführt.

15

Die Struktur der Ventilmalloxid-Partikel kann durch eine Hochtemperaturbehandlung, bevorzugt im Temperaturbereich >1000°C, insbesondere bevorzugt nahe dem Schmelzpunkt der Oxide stabilisiert werden. Dadurch können Sinterbrücken zwischen den Primärkörnern verstärkt und die Porenstruktur gezielt variiert werden.

20

Nach der gegebenenfalls erfolgten Hochtemperaturbehandlung kann sich wiederum eine mechanische Bearbeitung wie Sieben, Brechen oder Mahlen anschließen. Eventuell eingetragene Verunreinigungen wie Kohlenstoff können über eine Nachglühung an Luft, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 800-1200°C entfernt werden.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung sphärischer Ventilmalloxidpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D_{50} , bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822 von 10 bis 80 μm , bevorzugt zwischen 15 und 40 μm , und einer hohen BET-Oberfläche, bestimmt mittels der N₂-3-Punkt-Methode gemäß ASTM D 3663 von mindestens 10 m^2/g .

30

Die erhaltenen Ventilmetallocidpulver zeichnen sich weiterhin durch eine sehr enge Korngrößenverteilung der sphärischen Agglomerate aus. Erfindungsgemäß hergestellte Ventilmetallocide lassen sich durch Reduktion zu Ventilmetallpulvern oder Ventilmetallsuboxiden umsetzen, die vergleichbare Oberflächen und Kapazitäten zu den bislang bekannten, hochkapazitiven Pulvern aufweisen. Im Gegensatz zu diesen bleibt die Fließfähigkeit erhalten. Solche Pulver sind daher hervorragend zur Herstellung von Kondensatoranoden und Kondensatoren geeignet. Durch die homogene Korngrößenverteilung und vergleichsweise geringe Agglomeratgröße wird eine gleichmäßige Packungsdichte in der Anode und somit eine Verbesserung der Qualität und der Ausbeute beim Verwender erzielt. Darüber hinaus kann auch die Sekundärstruktur so eingestellt werden, dass eine gute Imprägnierbarkeit des Agglomerats auch bei sehr feiner Primärstruktur erhalten bleibt.

Gegenstand der Erfindung sind daher auch sphärische Ventilmetallocidpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D_{50} , bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822 von 10 bis 80 μm , und einer BET-Oberfläche, bestimmt mittels der N₂-3-Punkt-Methode gemäß ASTM D 3663 von mindestens 10 m^2/g .

Solche Ventilmetallocidpulver sind nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich.

Zur Bestimmung der Morphologie der Ventilmetallocidpulver werden bildgebende Verfahren eingesetzt. Unter Verwendung eines Rasterelektronenmikroskops bei 200-facher Vergrößerung wird eine zweidimensionale Abbildung einer Pulverprobe gewonnen. Dazu wird das Pulver auf einen quadratischen Träger mit haftender Oberfläche aufgebracht. Es wird ein Sichtbereich untersucht, in dem mindestens 200 Partikel sichtbar sind. Die in dieser Abbildung sichtbaren Pulverpartikel werden ausgewertet. Dazu wird um ein abgebildetes Pulverpartikel ein Kreis gelegt, der die beiden Punkte des Partikelumfangs berührt, die maximalen Abstand voneinander aufweisen. Es wird ein weiterer Kreis mit identischem Mittelpunkt gezogen, der nunmehr die beiden Punkte des Partikelumfangs berührt, die minimalen Abstand

voneinander aufweisen. Das Verhältnis des Durchmessers dieser beiden Kreise dient als Beschreibungskriterium für die Morphologie des Ventilmetallocidpulvers. Ein ideal kugelförmiges Pulverpartikel weist ein Verhältnis von 1 auf, da alle Punkte auf der Oberfläche des Pulverpartikels gleich weit vom Mittelpunkt des Partikels entfernt sind.

Unter sphärischen Ventilmetallocidpulvern, d.h. Ventilmetallocidpulvern deren Pulverpartikel annähernd Kugelgestalt aufweisen, werden solche Pulver verstanden, bei denen mindestens ~95 % der Pulverpartikel ein Verhältnis von Durchmesser des größeren Kreises zu Durchmesser des kleineren Kreises von 1,0 bis 1,4 aufweisen.

Vorzugsweise beträgt der mittleren Partikeldurchmesser D_{50} , bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822 15 bis 40 μm .

Die BET-Oberfläche bestimmt mittels N_2 -3-Punkt-Methode gemäß ASTM D 3663 beträgt vorzugsweise mindestens $20 \text{ m}^2/\text{g}$, insbesondere bevorzugt mindestens $40 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt mindestens $60 \text{ m}^2/\text{g}$. Die maximale BET-Oberfläche beträgt vorzugsweise $225 \text{ m}^2/\text{g}$.

Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Ventilmetallocidpulvern um ein Niob- oder Tantaloxidpulver, beispielsweise NbO_2 -, NbO -, Nb_2O_5 -, TaO_2 -, TaO -, Ta_2O_5 -Pulver oder ein Niob- oder Tantalsuboxid, insbesondere bevorzugt um Nb_2O_5 - oder Ta_2O_5 -Pulver.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert, wobei die Beispiele das Verständnis des erfindungsgemäßen Prinzips erleichtern sollen, und nicht als Einschränkung desselben zu verstehen sind.

Beispiele

Die in den folgenden Beispielen hergestellten Metallocidpulver bzw. Metallpulver wurden wie in den Beispielen angegeben hinsichtlich verschiedener chemischer und physikalischer Eigenschaften untersucht. Soweit nicht anders vermerkt, wurde dabei wie folgt vorgegangen:

10 Die Korngrößenverteilung (D_{10} -, D_{50} - und D_{90} -Werte) wurde mittels Laserbeugung unter Verwendung eines MasterSizer-S μ der Firma MALVERN (ASTM B 822) und die spezifische Oberfläche nach dem bekannten Verfahren von Brunauer, Emmett und Teller (BET-Verfahren) mittels der N₂-3-Punkt-Methode gemäß ASTM D 3663 bestimmt. Bei den Prozentangaben handelt es sich, sofern nicht anders angegeben um Gewichtsprozent.

15 Vergleichsbeispiel 1

Nb₂O₅ mit hoher spezifischer Oberfläche

Zu 200 ml Niob(V)ethoxid wurden 80 ml deionisiertes Wasser unter Rühren zugegeben. Das so erhaltene Niob(V)hydroxid (Niobsäure) wurde über eine Nutsche abfiltriert und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Niob(V)hydroxid 17 Stunden bei 100°C getrocknet und anschließend 4 Stunden bei 500°C an Luft kalziniert. Es wurden 280 g Nb₂O₅ mit einer spezifischen Oberfläche von 80 m²/g erhalten.

25 Fig. 1 gibt eine rasterelektronenmikroskopische Abbildung des so hergestellten Nb₂O₅ bei 100-facher Vergrößerung wieder. Es ist deutlich zu erkennen, dass die einzelnen Pulverpartikel unregelmäßig geformt sind und teilweise Plättchenform aufweisen.

Vergleichsbeispiel 2

Sphärisches Nb₂O₅ niedriger spezifischer Oberfläche

Unter Vorlage von 200 l deionisiertem Wasser wurden 7490 l wässrige H₂NbF₇ Lösung (Konzentration Nb : 80 g/l) kontinuierlich mit 7500 l 9 %iger wässriger NH₃-Lösung gefällt. Die Temperatur der Lösung betrug ca. 32°C, wobei der pH-Wert auf 7,6 ± 0,4 eingestellt wurde. Die so erhaltene Suspension wurde über eine Druckfilternutsche abgepresst, dann mit 3 %iger wässriger NH₃-Lösung und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das erhaltene feuchte Niob-(V)hydroxid wurde für 24 h bei 100°C im Trockenschrank getrocknet. Durch Kalzination des getrockneten Niob(V)hydroxids an Luft bei einer Temperatur von 400°C für 2 h wurde ein Nb₂O₅-Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 1,6 m²/g erhalten.

15 **Vergleichsbeispiel 3**

Ta₂O₅ mit hoher spezifischer Oberfläche

Zu 1000 ml Tantal(V)ethoxid wurde ein Überschuss an deionisiertem Wasser unter Rühren zugegeben. Das so erhaltene Tantal(V)hydroxid wurde über eine Nutsche abfiltriert und mit deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Tantal(V)hydroxid 17 h bei 75°C getrocknet. Es wurden 872,1 g Tantal(V)hydroxid mit einem Restwasser-Gehalt von 9,78 % erhalten. 55g dieses Materials wurden 2 Stunden bei 500°C an Luft kalziniert. Das so erhaltene Ta₂O₅ wies eine spezifische Oberfläche von 76 m²/g auf.

25

Vergleichsbeispiel 4

Sphärisches Ta₂O₅ niedriger spezifischer Oberfläche

Unter Vorlage von 300 l deionisiertem Wasser wurden 6360 l wässrige H₂TaF₇ Lösung mit einer Konzentration von ca. 82 g/l Ta kontinuierlich mit 5655 l 6 %iger wässriger NH₃-Lösung so gefällt, dass der pH-Wert 7,6 ± 0,4 betrug. Die Temperatur

der Lösung betrug ca. 35°C. Die so erhaltene Suspension wurde über eine Druckfilternutsche abgepresst, zuerst mit einer 3 %igen wässrigen NH₃-Lösung und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das erhaltene feuchte Tantal(V)hydroxid wurde 24 h bei 100°C im Trockenschrank getrocknet und 5 anschließend 2 Stunden bei 400°C an Luft kalziniert. Das in dieser Weise hergestellte Ta₂O₅ wies eine spezifische Oberfläche von 1 m²/g auf.

Beispiel 1

Unter Vorlage von 300 l deionisiertem Wasser wurden 3700 l wässrige H₂NbF₇ Lösung mit einer Konzentration von 84 g/l Nb kontinuierlich mit 5500 l 6 %iger wässriger NH₃-Lösung gefällt. Die wässrige-H₂NbF₇ Lösung wurde mit einem Volumenstrom von 300 l/h und die 6 %ige wässriger NH₃-Lösung mit einem Volumenstrom von 450 l/h zugegeben. Der pH-Wert wurde auf 7,6 ± 0,4 eingestellt.
Die Temperatur der Lösung betrug 56°C. Die so erhaltene Suspension wurde über eine Druckfilternutsche abfiltriert, mit 3 %iger wässriger NH₃-Lösung und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das feuchte Niob(V)hydroxid wurde 24h bei 100°C im Trockenschrank getrocknet. Durch Kalzination des getrockneten Niob(V)hydroxides bei einer Temperatur von 500°C für 2h wurde ein
Nb₂O₅-Pulver erhalten, welches eine spezifische Oberfläche von 94 m²/g, sowie eine sphärische Morphologie aufwies.

MasterSizer –Analysenwerte [μm]: D10 1,77
D50 17,26
D90 33,27

Beispiel 2

Unter Vorlage von 400 l deionisiertem Wasser wurden 4662 l wässrige H₂NbF₇
30 Lösung mit einer Konzentration von 81 g/l Nb kontinuierlich mit 4600 l 9 %iger wässriger NH₃-Lösung gefällt. Die wässrige H₂NbF₇ Lösung wurde mit einem

Volumenstrom von 300 l/h und die 9 %ige wässriger NH₃-Lösung mit einem Volumenstrom von 300 l/h zugegeben. Der pH-Wert wurde auf 7,6 ± 0,4 eingestellt. Die Temperatur der Lösung betrug 63°C. Die so erhaltene Suspension wurde über eine Druckfilternutsche abfiltriert, mit 3 %iger wässriger NH₃-Lösung und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das erhaltene feuchte Niob(V)-hydroxid wurde 24 h bei 100°C im Trockenschrank getrocknet. Das Niob(V)-hydroxid wies eine spezifische Oberfläche von 201 m²/g auf und zeigte eine größtenteils sphärische Morphologie. Kalzination für 2 h bei einer Temperatur von 500°C ergab ein Nb₂O₅-Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 116 m²/g und einer sphärischen Morphologie.

MasterSizer –Analysenwerte [μm]: D10 2,10

D50 20,21

D90 37,28

15

Fig. 2 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische(REM) Abbildung des erhaltenen Nb₂O₅-Pulvers (100-fache Vergrößerung). Die sphärische Morphologie ist deutlich zu erkennen.

20

Beispiel 3

Unter Vorlage von 400 l deionisiertem Wasser wurden 9020 l wässrige H₂NbF₇ Lösung mit einer Konzentration von 80 g/l Nb kontinuierlich mit 10000 l 9 %iger wässriger NH₃-Lösung gefällt. Die wässrige H₂NbF₇ Lösung wurde mit einem Volumenstrom von 300 l/h und die 9 %ige wässriger NH₃-Lösung mit einem Volumenstrom von 300 l/h zugegeben. Der pH-Wert wurde auf 7,6 ± 0,4 eingestellt. Die Temperatur der Lösung betrug 69°C. Die so erhaltene Suspension wurde über eine Druckfilternutsche abfiltriert, mit 3 %iger wässriger NH₃-Lösung und anschließend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Das erhaltene feuchte Niob(V)-hydroxid wurde 24 h bei 100°C im Trockenschrank getrocknet. Kalzination für 2 h

- 14 -

bei einer Temperatur von 400°C resultierte in Nb₂O₅-Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 140 m²/g und einer sphärischen Morphologie.

MasterSizer-Analysenwerte [μm]: D10 2,60

5

D50 20,97

10

D90 38,12

Fig. 3 zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische(REM) Abbildung des erhaltenen Nb₂O₅-Pulvers (200-fache Vergrößerung). Die sphärische Morphologie ist deutlich zu erkennen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Ventilmetalloxidpulvers durch Umsetzung einer fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung mit einer Base in Gegenwart von Wasser und Kalzination des dabei entstehenden Produkts, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von mindestens 45°C erfolgt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung mit der Base kontinuierlich erfolgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die fluoridhaltige Ventilmetallverbindung und die eingesetzte Base jeweils in Form einer wässrigen Lösung oder Suspension eingesetzt werden.
4. Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung um H_2NbF_7 oder H_2TaF_7 handelt.
5. Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Base Ammoniak, Alkali- oder Erdalkalihydroxid eingesetzt wird.
6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Base wässrige Ammoniak-Lösung mit einer Ammoniakkonzentration von 3 bis 15 Gew.-% eingesetzt wird.
7. Verfahren gemäß eines der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung mit der Base bei einem pH-Wert, gemessen bei Reaktionstemperatur, von 7 bis 14 durchgeführt wird.

8. Sphärisches Ventilmalloxidpulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser D_{50} , bestimmt mittels MasterSizer nach ASTM B 822 von 10 bis 80 μm , dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche bestimmt mittels N₂-3-Punkt-Methode gemäß ASTM D 3663 mindestens 10 m^2/g beträgt.
5
9. Ventilmalloxidpulver gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ventilmalloxid um ein Niob- oder Tantaloxyd handelt.
10. Ventilmalloxidpulver gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Ventilmalloxid um Nb₂O₅ oder Ta₂O₅ handelt.

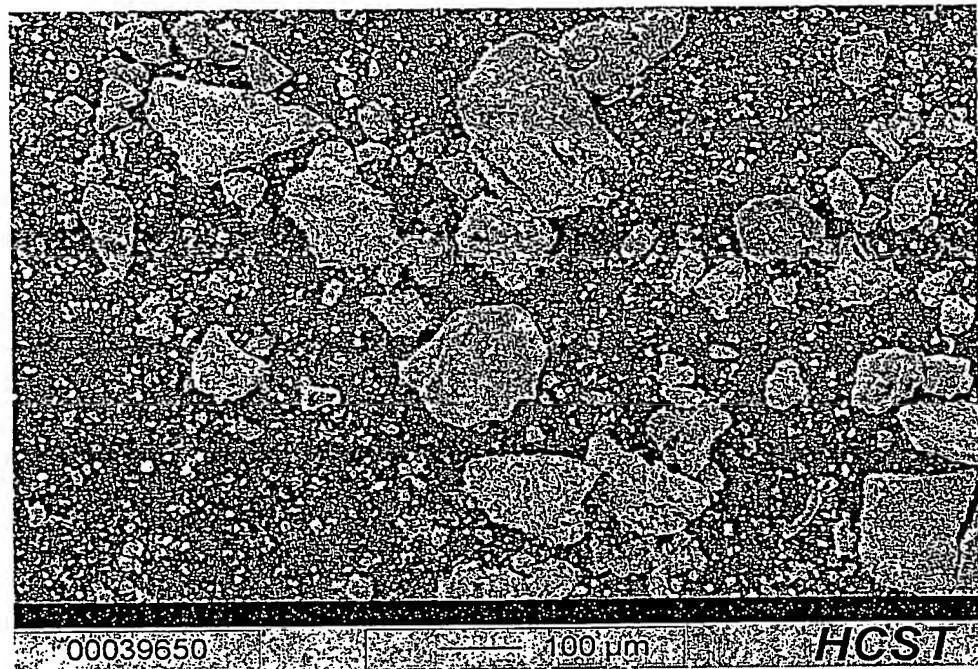
Ventilmetallocid-Pulver und Verfahren zu deren Herstellung

Z u s a m m e n f a s s u n g

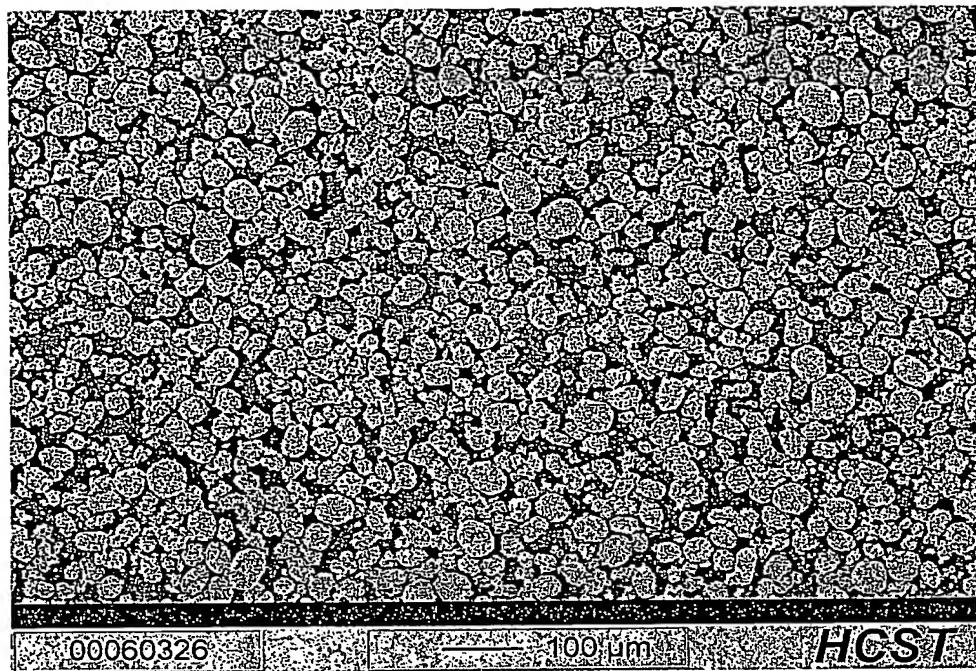
Verfahren zur Herstellung eines Ventilmetallocidpulvers, insbesondere eines Nb_2O_5 - oder Ta_2O_5 -Pulvers durch Umsetzung einer fluoridhaltigen Ventilmetallverbindung mit einer Base in Gegenwart von Wasser und Kalzination des dabei entstehenden Produkts, wobei die Umsetzung bei einer Temperatur von mindestens 45°C erfolgt, und so erhältliche Ventilmetallocidpulver, die eine sphärische Morphologie, einen D_{50} -Wert von 1.0 bis 80 μm und eine hohe BET-Oberfläche aufweisen.

Hierzu Fig. 2

- 1/3 -



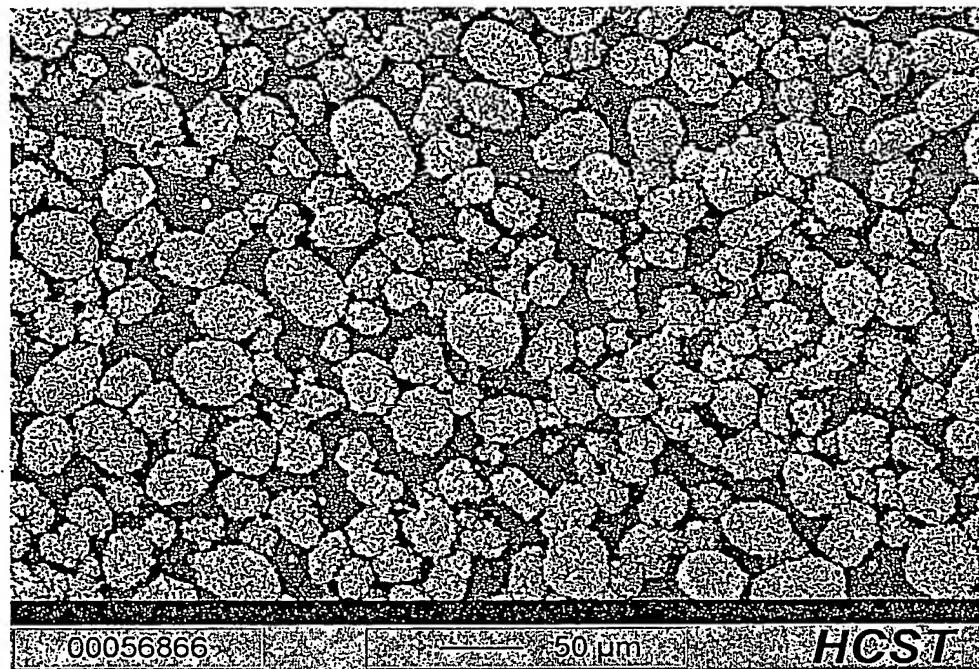
- 2/3 -



5

Fig. 2

- 3/3 -



5

Fig. 3